

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013590355

WPI Acc No: 2001-074562/ 200109

XRAM Acc No: C01-021401

XRPX Acc No: N01-056751

Composite for toner and manufacturing of the same

Patent Assignee: SANYO CHEM IND LTD (SANN)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2000284522	A	20001013	JP 9992218	A	19990331	200109 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9992218 A 19990331

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2000284522	A	11	G03G-009/08	

Abstract (Basic): JP 2000284522 A

NOVELTY - A resin composition for toner includes a resin additive (A) having 70 - 120 degree C of a melting point measured by a differential scanning calorimeter (DSC) and having a solubility parameter (SP value) larger than a binding resin (B) of the toner.

DETAILED DESCRIPTION - The melting viscosity at 140 degree C of (A) is 10 - 1000 mPa.s. In the resin composition composed of the binding resin (B) and a molding releasing agent (R) composed of below 18C alpha olefin mono- or copolymer, a content of an ethylene unit and/or propylene unit of (R) is 85 - 100 mol %, a mass ratio of (A) and (R) is 5/95 through 95/5, and a mass ratio of totalized (A) and (R), and (B) is 1/99 through 40/60. (R) is polyolefin prepared by thermal decomposition of a polyolefin resin, and has below 5000 mPa.s of melting viscosity at 180 degree C.

USE - Effectively used in the heat fixing-type copying machine and printer.

pp; 11 DwgNo 0/0

Title Terms: COMPOSITE; TONER; MANUFACTURE

Derwent Class: A17; A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/08

International Patent Class (Additional): G03G-009/087

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-L05C2; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C9

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 018; G0033-R G0022 D01 D02 D51 D53 D93; H0000; H0011-R; S9999
S1456-R; P1150

002 018; G0033-R G0022 D01 D02 D51 D53; R00326 G0044 G0033 G0022 D01
D02 D12 D10 D51 D53 D58 D82; R00964 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12
D10 D51 D53 D58 D83; H0011-R; S9999 S1456-R; P1150

003 018; ND01; ND04; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606; Q9999 Q6780; B9999 B3612
B3554; B9999 B5607 B5572

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-284522

(P2000-284522A)

(43) 公開日 平成12年10月13日 (2000. 10. 13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
G 0 3 G	9/08	G 0 3 G	9/08
	9/087		3 6 5
			3 2 1
			3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-92218

(22) 出願日 平成11年3月31日 (1999. 3. 31)

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 柴田 幸生

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋

化成工業株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AB02 AB04 CA09

CA13 CA15 EA03 EA07 EA10

(54) 【発明の名称】 電子写真トナー用組成物およびその製造法

(57) 【要約】

【課題】 低温定着性に優れた電子写真トナー用組成物を得る。

【解決手段】 トナー用樹脂組成物において示差走査熱量計 (DSC) で測定した融点が70~120℃であり、溶解度パラメーター (SP) 値が電子写真トナー用結着樹脂 (B) のSP値よりも大きい電子写真トナー用樹脂添加剤 (A) を含有するトナー用樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 トナー用樹脂組成物において、示差走査熱量計(DSC)で測定した融点が70～120℃であり、溶解度パラメーター値(SP値)が電子写真トナー用結着樹脂(B)のそれよりも大きい電子写真トナー用樹脂添加剤(A)を含有することを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【請求項2】 (A)の140℃における熔融粘度が10～1000mPa・sである請求項1記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項3】 電子写真トナー用結着樹脂(B)と炭素数18以下の α オレフィンの単独あるいは共重合体である電子写真トナー用離型剤(R)からなるトナー用樹脂組成物において、(R)のエチレン単位および/またはプロピレン単位が85～100モル%であり、(A)と(R)の質量比が5/95～95/5、(A)と(R)の合計と(B)の質量比が1/99～40/60である請求項1または2記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項4】 (R)が、ポリオレフィン樹脂を熱分解することによって得られるポリオレフィンで、180℃における熔融粘度が5000mPa・s以下である請求項1～3のいずれか記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項5】 (A)と(R)とを熔融混合して得られたものに、少なくとも(B)を加えて熔融混練することを特徴とする請求項1～4のいずれか記載のトナー用樹脂組成物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真トナー用樹脂組成物に関する。さらに詳しくは低温定着性に優れた加熱定着型の複写機もしくはプリンター用に適した電子写真トナー用樹脂組成物およびその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】熱定着式のトナーはヒートロールにより支持体上に定着される。その際、定着下限温度は低いことが望まれ、ホットオフセットの起こる温度は高いことが望まれる。一般にバインダーの分子量が高くなるとホットオフセット温度は高くなるが同時に定着下限温度も高くなる。逆に分子量が下がるとホットオフセット温度と定着下限温度は共に低くなる。この矛盾した要求性能を満たすための方法として電子写真用トナーにポリオレフィンワックスなどの離型剤を添加する方法が提案されている(特公昭52-3304号公報、特開昭61-138259号公報など)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながらこれらの方法では、上記の要求性能を満足するには限界があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題

を解決すべく鋭意検討した結果、ある温度領域に融点をもち、電子写真トナー用結着樹脂に対して一定のSP値の関係を有する化合物を電子写真用トナーに添加すると、単に離型剤を用いた場合に比べホットオフセット温度を下げることなく定着下限温度が低くなることを見だし、本発明に到達した。

【0005】すなわち本発明は、トナー用樹脂組成物において、示差走査熱量計(DSC)で測定した融点が70～120℃であり、溶解度パラメーター値(SP値)が電子写真トナー用結着樹脂(B)のそれよりも大きい電子写真トナー用樹脂添加剤(A)を含有することを特徴とするトナー用樹脂組成物である。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる電子写真トナー用結着樹脂(B)としては、公知のものを用いればよく、例示すれば特開昭61-138259号、特開平8-194336号公報などに記載されたスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、クマロン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、テルペン樹脂などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、定着温度域の広さの観点からスチレン系樹脂および/またはポリエステル系樹脂である。これらを例示すれば、スチレン系樹脂としてはスチレンと；芳香族ビニル類(クロルスチレン、ビニルナフタレンなど)、オレフィン類(ブチレン、イソブチレン、ブタジエンなど)、ハロゲン化ビニル類(塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニルなど)、ビニルエステル類(酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなど)、(メタ)アクリル酸誘導体類(アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸i-ブチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロルアクリル酸メチル、メタアクリル酸、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸ブチルなど)、アクリロニトリル類(アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなど)、アクリルアミド類(アクリルアミド、メタアクリルアミドなど)、ビニルエーテル類(ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなど)、ビニルケトン類(ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンなど)、N-ビニル化合物(n-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリデンなど)およびマレイン酸誘導体(マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸メチル、マレイン酸エチル、マレイン酸ブチル、マレイン酸オクチルなど)からなる群より選ばれる1種以上のモノマーとの共重合物が挙げられる。ポリエステル系樹脂としては、多価カルボン酸[芳香族多価カルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメット酸、ピロメリット酸、およびこれらの酸無水物、エステル化物など)、脂肪族多価カルボン酸(マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ドデセニルコハク酸、n-オク

チルコハク酸、およびこれらの酸無水物、エステル化物など)、脂環式多価カルボン酸(1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、およびこれらの酸無水物、エステル化物など)と多価アルコール[芳香族多価アルコール(ビスフェノールA、カテコール、フェノールノボラック、およびこれらの炭素数1~4のアルキレンオキシド付加物など)脂肪族多価アルコール(エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ソルビトール、トリメチロールプロパン、およびこれらの炭素数1~4のアルキレンオキシド付加物など)、脂環式多価アルコール(1, 4-シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールA、およびこれらの炭素数1~4のアルキレンオキシド付加物など)とのポリエステル化物が挙げられる。結着樹脂(B)のSP値は通常8.5~14.5であり、好ましくは9.0~14.0である。

【0007】本発明の電子写真トナー用樹脂添加剤(A)は示差走査熱量計(DSC)で測定した融点が70~120℃である。85~115℃の融点であれば安定した低温定着性とトナーの流動性が確保できより好ましい。融点が70℃未満では電子写真用トナーとしての基本的な性能であるトナーの流動性が劣り好ましくない。また融点が120℃を超えると本発明の目的である低温定着性の改良が達成し得ず好ましくない。これを化合物として例示すると、アミド化合物、ウレタン化合物、エステル化合物などの2個以上の極性基を含有した化合物が挙げられる。極性基とは2個以上のヘテロ原子を含む原子団でその原子団の凝集エネルギー密度が通常50~500 cal/cm³、好ましくは90~300 cal/cm³の基であり、アミド基、ウレタン基、エステル基、ウレア基、カーボネート基などが挙げられる。(A)をこれらの極性基を2個以上含む化合物とすることで(A)のSP値を大きくすることができる。

【0008】アミド化合物としては、モノおよび/またはポリカルボン酸とモノおよび/またはポリアミンとの縮合物、ラクタムの開環重合物などが挙げられる。上記モノカルボン酸としては、炭素数1~30の脂肪族または芳香族の飽和または不飽和カルボン酸(例えばギ酸、酢酸、ヘキサヒドロ安息香酸、安息香酸など)などが挙げられる。ポリカルボン酸としては2価またはそれ以上の多価カルボン酸が挙げられ、2価のカルボン酸としては炭素数2~30の脂肪族または芳香族の飽和または不飽和カルボン酸(例えばシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸など)、2価を超える多価カルボン酸としてはトリメリット酸などが挙げられる。またその他のカルボン酸としてグリシン、12アミノドデカン酸などのアミノカルボン酸が挙げられる。またアミンおよび/また

は多価アミンと縮合させる酸としては上記カルボン酸の他にこれらの酸無水物、酸ハライド化合物が挙げられる。上記モノアミンとしては、脂肪族アミン(炭素数1~22の飽和または不飽和アミン:メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなど)、脂環式アミン(炭素数1~22の飽和または不飽和アミン:シクロヘキシルアミンなど)、芳香族アミン(炭素数6~30のアミン:アミノ安息香酸など)が挙げられる。ポリアミンとしては2価またはそれ以上の多価アミンが挙げられ、2価のアミンとしてはエチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、1, 6ヘキサメチレンジアミン、1, 3-および/または1, 4-フェニレンジアミン、2, 4-および/または2, 6-トリレンジアミン、2, 4'-および/または4, 4'-ジフェニルメタンジアミンなどが挙げられ、2価を超える多価アミンとしては、ジエチレントリアミン、トリエチレントラミンなどが挙げられる。上記例示した成分から構成されるアミド化合物のうち好ましくは炭素数1~18のモノおよび/またはジカルボン酸と炭素数1~6のモノおよび/またはジアミンから得られるアミド化合物または炭素数3~12の環状ラクタムの開環重合物である。これらのアミド化合物のSP値は通常9.0~15.5である。

【0009】ウレタン化合物としては、有機ポリイソシアネートとモノおよび/またはポリオール、有機ポリイソシアネートとモノおよび/またはポリアミンとの付加重合物またはこれらの共重合物が挙げられる。

【0010】本発明において使用する有機ポリイソシアネートとしては、従来からポリウレタン製造に使用されているものが使用できる。このようなポリイソシアネートには、炭素数(NCO基中の炭素を除く、以下同様)6~20の芳香族ポリイソシアネート、炭素数2~18の脂肪族ポリイソシアネート、炭素数4~15の脂環式ポリイソシアネート、炭素数8~15の芳香脂肪族ポリイソシアネートおよびこれらのポリイソシアネートの変性物(ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビュレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基、オキサゾリドン基含有変性物など)またはこれらの2種以上の混合物が含まれる。

【0011】上記芳香族ポリイソシアネートの具体例としては、1, 3-および/または1, 4-フェニレンジイソシアネート、2, 4-および/または2, 6-トリレンジイソシアネート(TDI)、粗製TDI、2, 4'-および/または4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、4, 4'-ジイソシアナトビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアナトビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイ

ソシアナトジフェニルメタン、粗製MDI〔粗製ジアミノフェニルメタン〔ホルムアルデヒドと芳香族アミン（アニリン）またはその混合物との縮合生成物；ジアミノジフェニルメタンと少量（たとえば5～20重量%）の3官能以上のポリアミンとの混合物〕のホスゲン化物：ポリアリルポリイソシアネート（PAPI）〕、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、4, 4', 4"-トリフェニルメタントリイソシアネート、m-およびp-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネートなどが挙げられる。

【0012】上記脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、ドデカメチレンジイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス（2-イソシアナトエチル）フマレート、ビス（2-イソシアナトエチル）カーボネート、2-イソシアナトエチル-2, 6-ジイソシアナトヘキサノエートなどの脂肪族ポリイソシアネートなどが挙げられる。

【0013】上記脂環式ポリイソシアネートの具体例としては、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート（水添MDI）、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート（水添TDI）、ビス（2-イソシアナトエチル）-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボキシレート、2, 5-および/または2, 6-ノルボルナンジイソシアネートなどが挙げられる。

【0014】上記芳香脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、m-および/またはp-キシリレンジイソシアネート（XDI）、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）などが挙げられる。

【0015】また、上記ポリイソシアネートの変性物には、変性MDI（ウレタン変性MDI、カルボジイミド変性MDI、トリヒドロカルビルホスフェート変性MDI）、ウレタン変性TDI、ビウレット変性HDI、イソシアヌレート変性HDI、イソシアヌレート変性IPDIなどのポリイソシアネートの変性物およびこれらの2種以上の混合物〔たとえば変性MDIとウレタン変性TDI（イソシアネート含有プレポリマー）との併用〕が含まれる。該ウレタン変性ポリイソシアネート〔過剰のポリイソシアネート（TDI、MDIなど）とポリオールとを反応させて得られる遊離イソシアネート含有プレポリマー〕の製造に用いるポリオールとしては、当量が30～200のポリオールたとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどのグリコール；トリメチロー

ルプロパン、グリセリンなどのトリオール；ペンタエリスリトール、ソルビトールなどの高官能ポリオール；およびこれらのアルキレンオキシド（エチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド）付加物が挙げられる。これらのうちで好ましいものは官能基数2～3のものである。上記変性ポリイソシアネートおよびプレポリマーの遊離イソシアネート基含量は通常8～33%、好ましくは10～30%、とくに好ましくは12～29%のものである。

【0016】これらのうちで好ましいものは得られるウレタン化合物の粘度の観点から脂肪族ジイソシアネートであり、とくに好ましいものはエチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートである。

【0017】本発明で用いられるモノまたはポリオールとしては、1価のアルコール、2～8価の多価アルコール、該多価アルコールのアルキレンオキシド（エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-, 1, 3-, 2, 3-もしくは1, 4-ブチレンオキシド、 α -オレフィンオキシド、スチレンオキシド、エピクロロヒドリンなど）付加物（分子量500以下）、2～6価の多価フェノール類のアルキレンオキシド付加物（分子量500以下）、燐系ポリオールなどが挙げられる。

【0018】上記1価アルコールとしては、脂肪族アルコール（炭素数1～30の飽和もしくは不飽和アルコール：例えばメタノール、エタノール、n-またはi-ブタノール、n-, i-またはt-ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルなど）、脂環式アルコール（炭素数1～30の飽和もしくは不飽和アルコール：例えばシクロヘキシルアルコールなど）、芳香族アルコール（炭素数7～30のアルコール：例えばベンジルアルコールなど）などが挙げられる。多価アルコールのうち2価のアルコールとしては炭素数2～30の脂肪族または芳香族の飽和または不飽和アルコール（例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチルペンタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ビス〔ヒドロキシメチル〕シクロヘキサン、1, 4-ビス〔ヒドロキシエチル〕ベンゼン、2, 2-ビス〔4, 4'-ヒドロキシシクロヘキシル〕プロパンなど）、2価を超える多価アルコールとしては炭素数2～30の脂肪族または芳香族の飽和または不飽和アルコール（例えばグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、 α -メチルグルコシド、ソルビトール、キシリトール、マンニトール、ジペンタエリスリトール、グルコース、フルクトース、ショ糖など）

が挙げられる。上記多価フェノール類としては、ピロガロール、カテコール、ヒドロキノンなどの多価フェノール；ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなどのビスフェノール類などが挙げられる。また、燐系ポリオールとしては燐酸、亜燐酸、ホスホン酸等のアルキレンオキサイド付加物（分子量500以下）が挙げられる。

【0019】このうち好ましくは得られるウレタン化合物の粘度の観点から2価アルコール、さらに好ましくはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4ブタンジオールまたは1,6ヘキサジオールである。上記例示した成分から構成されるウレタン化合物のうち好ましくはエチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートからなるイソシアネート類の群から選ばれる1種以上のイソシアネートとエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4ブタンジオール、1,6ヘキサジオールからなるジオール類の群から選ばれる1種以上のジオールとから得られるウレタン化合物である。これらのウレタン化合物のSP値は通常9.0~16.5である。

【0020】エステル化合物としては、モノおよび/またはポリカルボン酸とモノおよび/またはポリオールとの縮合物、ラク톤の開環重合物が挙げられる。上記モノあるいはポリオールとしては、ウレタン化合物を形成するアルコールとして例示したものが挙げられる。このうち好ましくは2価アルコール、さらに好ましくはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4ブタンジオールまたは1,6ヘキサジオールである。上記モノあるいはポリカルボン酸としては、アミド化合物を形成するカルボン酸として例示したものが挙げられる。上記ラクトン類としては、プロピオラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン、カプロラクトン、テトロン酸、 α ピロン、フタリド、クマリンなどが挙げられる。

【0021】上記例示した成分から構成されるエステル化合物のうち好ましくは炭素数1~8のモノあるいはジカルボン酸もしくはその酸無水物と炭素数1~20のアルコールとの縮合物、または炭素数2~8のラク톤の開環重合物である。さらに好ましくはシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、テレフタル酸、イソフタル酸からなるカルボン酸類の群から選ばれる1種以上のジカルボン酸と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4ブタンジオール、1,6ヘキサジオール、2,2-ビス(4,4'-ヒドロキシエチルベンジル)プロパンからなるアルコール類の群から選ばれる1種以上のアルコールとからなるエステル化合物、またはプロピオラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン、カプロラクトンからなる

ラクトン類の群から選ばれる1種以上の開環重合物である。これらのエステル化合物のSP値は通常9.0~15.5である。

【0022】本発明において(A)の溶解度パラメーター(SP)値は、通常、電子写真用トナーの製造時に用いられる電子写真トナー用結着樹脂(B)のそれに比べて大きく、このためにホットオフセット性を損なうことなしに低温定着性が良好となる。(A)のSP値は通常9.0~16.5であり好ましくは(B)のSP値よりも0.5以上、さらに好ましくは1.0~4.0またはそれ以上大きい。(A)のSP値を(B)のSP値よりも0.5以上大きくすることでトナーの現像性がより一層よくなる。(A)のSP値が(B)のSP値以下の場合にはトナーのホットオフセット性または現像性の改善効果が得られない。SP値はFadorsの方法(Polymer Engineering and Science, vol. 14, P151-154に記載)によって計算することができる。

【0023】本発明において(A)の分子量は特に制限はないが、140℃における溶融粘度で表すと10~1000mPa·sとなるものが好ましい。さらに好ましくは15~300mPa·sである。10~1000mPa·sの粘度となることで本発明の目的である低温定着性が安定して発現し、15~300mPa·sとなることでより一層効果の発現が大きい。溶融粘度と数平均分子量の関係は化学構造によって大きく異なるので一定ではないがポリエステルの場合を一例として挙げれば、140℃における粘度10または1000mPa·sは数平均分子量に換算するとそれぞれおよそ100または2500に相当する。

【0024】本発明において(A)は、電子写真トナー用離型剤(R)と併用することでより一層トナーの定着性を向上させる。本発明において(R)はポリオレフィンおよび/またはその変性物であり、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテンなどのオレフィンの単独重合体類；エチレン-プロピレン共重合体；エチレン-ブテン共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体、エチレン-4メチルペンテン共重合体、プロピレン-ブテン共重合体、エチレン-ドデセン共重合体などのエチレンもしくはプロピレンと炭素数4~18の α オレフィンとの共重合体類；エチレン-プロピレン-ブテン共重合体、エチレン-プロピレン-4メチルペンテン共重合体などのエチレン、プロピレンおよび炭素数4~18の α オレフィンからなる群から選ばれる3種以上のモノマーの共重合体類；プロピレン-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレン-ブタジエン共重合体などのジエン共重合体類；エチレン-ビニルシクロ共重合体などの脂環式オレフィンを含む共重合体類などが挙げられる。このうち好ましくはオレフィンの単独重合体類、エチレン-プロピレン共重合体、エチレンもしくはプロ

ビレンと炭素数4～18の α オレフィンとの共重合体類、またはエチレン、プロピレンおよび炭素数4～18の α オレフィンからなる群から選ばれる3種以上のモノマーの共重合体類である。さらに好ましくはポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体、プロピレン-ブテン共重合体またはエチレン-プロピレン-ブテン共重合体である。これらの中でもエチレン単位および/またはプロピレン単位の構成比率が85～100モル%となることで一層安定した離型性を得ることができる。

【0025】これらの(R)は製法に特に制約はなく、通常の公知の製法で得ることができる。その一部を例示すると、フィッシュートロブシュ法により合成ガスから合成する方法；チーグラ-ナッタ触媒やメタロセン触媒を用い、スラリー状または気相にてオレフィンを重合する方法、高圧下ラジカル開始剤でオレフィンを重合する方法；さらに一旦これらの方法で得られたMI（メルトインデックス）0.1～300のポリオレフィン樹脂を熱分解する方法などが挙げられる。このうち好ましくは、製造の容易さの観点からポリオレフィン樹脂を熱分解する方法である。

【0026】本発明において(R)の分子量は特に制限はないが、電子写真トナー用離型剤としての性能から、180℃における熔融粘度が5000mPa・s以下であることが望ましい。さらに好ましくは35～3000mPa・sである。180℃での粘度が5000mPa・s以下であると、電子写真トナーの定着温度幅を拡げる効果が大きく、35～3000mPa・sにすることで効果がより一層大きくなる。

【0027】本発明において、(R)はその一部が変性ポリオレフィンであってもよい。変性ポリオレフィンを得る方法としては、(1)エチレン性不飽和単量体で変性する方法、(2)酸素もしくはオゾンで酸化する方法のうち少なくとも一つの方法で行えばよい。

【0028】この変性に用いられるエチレン性不飽和単量体としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸などの不飽和モノカルボン酸類；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ステアシル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、メタアクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチルなどの不飽和モノカルボン酸エステル類；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、アリルコハク酸、メサコン酸、グルタコン酸、ナジック酸、メチルナジック酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸などの不飽和ジカルボン酸類；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水アリルコハク酸、無水グルタコン酸、無水ナジ

ック酸、無水メチルナジック酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸などの不飽和ジカルボン酸無水物類；スチレン、 α メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-ヒドロキシスチレン、スチレンスルホン酸などの芳香族ビニル化合物類；酢酸ビニル； α オレフィン（炭素数4～18）、ブタジエンなどのエチレン性不飽和基含有脂肪族炭化水素類；(メタ)アクリロニトリル；トリエトキシビニルシランなどの珪素含有単量体類；パーフルオロヘキサエチルメタクリレートなどのフッ素含有単量体類などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、無水マレイン酸、スチレン、 α メチルスチレン、 α オレフィンである。

【0029】これら例示の単量体を用いて変性する方法としては特に限定はなく、加熱条件下にラジカル開始剤の存在下に反応させる方法（例えば特開平2-173009号公報に記載）、加熱条件下にラジカル開始剤不存在下に反応させる方法（例えば特開平2-173008号公報に記載）などの公知の方法を用いればよい。このとき溶媒は必ずしも必要としないが、使用するとすれば、前記特開平2-173009号公報に記載の公知の溶媒を用いればよく、その一部を例示するとヘキサン、灯油などの脂肪族炭化水素類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；トリクロロエチレンなどのハロゲン炭化水素類が挙げられる。反応温度は特に限定されないが、好ましくは60～250℃、さらに好ましくは80～220℃である。また反応圧力としては常圧、減圧、加圧のいずれの条件でもよい。

【0030】ラジカル開始剤を用いる場合は、前記特開平2-173009号公報に記載の公知の開始剤を用いればよく、その一部を例示するとジクミルペルオキシド、tert-ブチルヒドロペルオキシドなどを挙げることができる。

【0031】本発明における(R)の変性に用いられるエチレン性不飽和単量体の含有量は、変性に供される(R)の質量に対して、得られるトナー組成物の定着性の観点から好ましくは0.1～15質量%、さらに好ましくは0.3～10質量%である。

【0032】酸素またはオゾンで酸化する方法としては、熔融状態のポリオレフィン中に酸素またはオゾンを含むガスを吹き込み酸化する方法（例えば特開平3-287609号公報に記載）などの公知の方法を用いればよい。酸化の程度としては、得られるトナー組成物の定着性の観点から酸価が2～30の範囲となることが好ましい。

【0033】(A)と(R)の比は特に制限はないが、質量に基づき、通常5/95～95/5、好ましくは20/80～70/30にすることで電子写真用トナーがより一層良好なホットオフセット性と良好な低温定着性を兼ね備えることになる。(A)と(R)の合計と

(B)の比についても特に制限はないが、質量に基づき、通常1/99~40/60、好ましくは1/99~25/75にすることで電子写真用トナーがより一層良好な画像性と良好な低温定着性を兼ね備えることになる。また、組成物における(A)、(R)および(B)の含有量は特に制限はないが、質量に基づき、通常それぞれ0.01~20%、0.01~20%および20~99%、好ましくはそれぞれ0.03~10%、0.03~15%および25~95%である。電子写真用トナーの作製方法としては特に限定はないが、(A)と(R)とを予め熔融混合して得られたものに少なくとも(B)を加えて熔融混練することによって電子写真用トナーを作製するとトナーの流動性が一層よくなり好ましい。

【0034】(A)と(R)の熔融混合あるいは(A)、(R)、(B)の熔融混練は、通常の混合装置を用いればよく、攪拌装置付きの槽型反応槽、ニーダー、押出機、万能混合機、レーディゲミキサー、カウレスミキサー、スタティックミキサーなどが挙げられる。このうち(A)、(R)の熔融混合は攪拌装置付きの槽型反応槽、万能混合機、スタティックミキサーが好ましく、(A)、(R)、(B)の熔融混練はニーダー、押出機、万能混合機、スタティックミキサーが好ましい。

【0035】電子写真用トナーを製造するにあたっては、ここで述べた(A)、(B)、(R)の他に通常用いられる成分を加えて行う。加えられる成分としては、顔料(カーボンブラック、スピロブラック、酸化鉄など)、染料(フタロシアニンブルー、アニリンブルー、クロームイエロー、キノリンブルー、ウルトラマリンブルー、ローズベンガル、ジアゾイエロー、ローダミンBレーキ、カーミン6B、キナクドリン誘導体、ダイレクトレッド、アシッドブルー、モーダントブルー、モーダントレッドなど)、荷電調整剤、微粉末シリカ、天然ワックスなどの添加剤が挙げられる。

【0036】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0037】製造例1

オートクレープにジメチルホルムアミド100部、エチレングリコール10部、ヘキサメチレンジイソシアネート18.1部を入れ、85℃にて攪拌しながら4時間反応させ、水蒸気を2部吹き込み減圧下溶媒のジメチルホルムアミドを留去して本発明の電子写真トナー用樹脂添加剤(A1)を得た。(A1)の140℃における粘度は35mPa・s、DSCの融点は93℃、SP値は12.4であった。

【0038】製造例2

オートクレープにジメチルホルムアミド100部、ジエチレングリコール20部、ヘキサメチレンジイソシアネート21.2部を入れ、90℃にて攪拌しながら4時間

反応させ、水蒸気を2部吹き込み減圧下溶媒のジメチルホルムアミドを留去して本発明の電子写真トナー用樹脂添加剤(A2)を得た。(A2)の140℃における粘度は46mPa・s、DSCの融点は91℃、SP値は11.9であった。

【0039】製造例3

オートクレープにN-メチルピロリドン100部、エチレングリコール10.8部、ジエチレングリコール8.8部を入れ、系内の温度を35℃以下に保ち攪拌しながらアジピン酸ジクロリド18.1部を4時間かけて滴下投入し、発生する塩化水素を中和してさらに50℃にて2時間反応させた。続いて減圧下N-メチルピロリドン100部を留去、中和塩を水洗し本発明の電子写真トナー用樹脂添加剤(A3)を得た。(A3)の140℃における粘度は35mPa・s、DSCの融点は88℃、SP値は11.6であった。

【0040】製造例4

オートクレープにキシレン100部、エチレンジアミン20部、ジエチレントリアミン10部、アジピン酸21.2部を入れ、90℃にて攪拌しながら10時間反応させ、減圧下溶媒のキシレンを留去して本発明の電子写真トナー用樹脂添加剤(A4)を得た。(A4)の140℃における粘度は40mPa・s、DSCの融点は90℃、SP値は13.6であった。

【0041】製造例5

MFR(メルトフローレート)10のエチレン-プロピレン共重合体(エチレン含量3mol%)100質量部を、攪拌装置付きのフラスコを用い、窒素ガスを50ml/min通気下360~365℃にて100分間熱分解を行い、180℃の熔融粘度が50mPa・s、融点137℃の低分子量エチレン-プロピレン共重合体(R1)を得た。

【0042】製造例6

MFR10のポリプロピレン(ホモポリマー)100質量部を、攪拌装置付きのフラスコを用い、窒素ガスを50ml/min通気下360~365℃にて85分間熱分解を行い、180℃の熔融粘度が90mPa・s、融点153℃の低分子量ポリプロピレン(R2)を得た。

【0043】製造例7

窒素置換したオートクレープに、窒素気流下n-ヘプタン1000部、AA型塩化チタン500mgを仕込んだ。攪拌をしながらトリエチルアルミニウム3.0mmolのヘプタン溶液を加えた。減圧にした後、水素、プロピレンの混合ガス(1/20vol比)を連続的に導入して50℃で反応を行い、75分間反応させた後、内容物を塩酸酸性メタノールにそそぎ込んで固形分をろ別する。固形分をメタノールで5回洗浄してさらに減圧乾燥して、180℃の熔融粘度が150mPa・s、融点154℃の低分子量ポリプロピレン(R3)を得た。

【0044】製造例8

オートクレーブにキシレン100部、製造例1で製造した(R1)100部を入れ、窒素置換をした後に無水マレイン酸1.05部を加えて135℃とした。tert-ブチルヒドロペルオキシド0.2部を加えて反応を行い、キシレンを留去して、無水マレイン酸で変性された変性ポリオレフィン(R4)を得た。(R4)の180℃における溶融粘度は250 mPa・sであった。

【0045】製造例9

温度計および攪拌機の付いたオートクレーブ反応槽中に、水2000部、ポリビニルアルコール3部を入れ充分溶解した後、これにスチレン720部、アクリル酸ブチル280部の混合モノマーおよびジ-tert-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート2部を加え、窒素置換後、85℃で10時間、その後95℃で3時間懸濁重合させた。冷却後、反応物をろ別、水洗し、50℃で乾燥してスチレン系樹脂(B1-1)を得た。温度計および攪拌機の付いたオートクレーブ反応槽中にキシレン450部を入れ、窒素置換後、スチレン870部、アクリル酸ブチル130部の混合モノマーおよびジ-tert-ブチルパーオキシド15部、キシレン120部の混合液を170℃で3時間で滴下し、重合した。次いで脱溶剤して樹脂(B1-2)を得た。(B1-1)300部と(B1-2)700部をキシレン1000部に加え、還流下に溶解させた。次いで180℃にて減圧乾燥して電子写真トナー用結着樹脂(B1)を得た。(B1)のTgは61℃、SP値は10.4であった。

【0046】製造例10

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAプロピレンオキシド2モル付加物95部、ビスフェノールAプロピレンオキシド3モル付加物329部、フェノールノボラック樹脂(核体数約5個)のエチレンオキシド5モル付加物23部、テレフタル酸166部およびジブチルチンオキシド1.7部を入れ、常圧下230℃で12時間反応し、さらに10~15 mmHgの減圧で5時間反応した。次いで、これに22部のジメチルテレフタレートおよびキシレン25部を加えて常圧下220℃で7時間反応し、さらに10~15 mmHgの減圧で2時間脱溶剤した。その後、無

水トリメリット酸21部を加えて10~15 mmHgの減圧で反応させて、電子写真用結着樹脂(B2)を得た。(B2)のTgは62℃、SP値は10.9であった。

【0047】製造例11

製造例2で製造した(A2)40部と製造例8で製造した(R4)60部とを攪拌装置がついたフラスコにて180℃で溶融混合して中間体(C1)を得た。

【0048】実施例1

本発明の各電子写真トナー用樹脂添加剤(A1)、電子写真トナー用離型剤(R1)および電子写真トナー用結着樹脂(B1)などを用いて、以下の方法により電子写真トナーを作製し、さらに電子写真現像剤を作製した。

<トナー作製法>

電子写真トナー用結着樹脂(B1)	100部
電子写真トナー用樹脂添加剤(A1)	2部
電子写真トナー用離型剤(R1)	2部
カーボンブラックMA-100	8部

〔三菱化学(株)製〕

スピロブラックTRH	1部
------------	----

〔保土谷化学工業(株)製〕上記配合物を粉体ブレンドした後、ラボプラストミルで140℃×30rpmで10分間混練し、得られた混練物をジェットミルPJM100(日本ニューマチック社製)で微粉碎した。気流分級機MDS(日本ニューマチック社製)を用い微粉碎物を分級し、粒径d50が6~12μmのトナー粒子を得た。次いで得られたトナー粒子100部にアエロジルR972(日本アエロジル社製)0.5部を均一混合してトナーを得た。

<現像剤作製法>上記トナー25部に電子写真トナー用キャリアー鉄粉(パウダーテック社製F-100)1000部を混合して、2成分系電子写真用トナー(X1)を得た。

【0049】実施例2~10、比較例1~3

実施例1と同様の手法で、表1の組み合わせから2成分系電子写真用トナー(XまたはY)を作製した。

【0050】

【表1】

		2成分 系電子 写真ト ナー X, Y	樹脂添加剤 (A) または (C)	離型剤 (R)	結着樹脂 (B) (配合量) 100部	カーボン ブラック MA100 (配合量) 8部	スピロ ブラック TRH (配合量) 1部
実 施 例	2	X2	A2 2部	R1 2部	B1	実施例1	実施例1
	3	X3	A3 2部	R2 2部	B1	に同じ	に同じ
	4	X4	A4 2部	R2 2部	B1		
	5	X5	A1 2部	R3 2部	B1		
	6	X6	C1 9部	—	B1		
	7	X7	A2 2部	R1 2部	B2		
	8	X8	A4 2部	R2 2部	B2		
	9	X9	A1 2部	R1 4部	B1		
	10	X10	A4 5部	R1 3部	B1		
比 較 例	1	Y1	—	R1 4部	B1	実施例1	実施例1
	2	Y2	(注1) 2部	R1 2部	B1	に同じ	に同じ
	3	Y3	(注2) 2部	R1 2部	B1		

【0051】(注1)：三洋化成工業(株)製サンワックス171-P

組成=低分子量ポリエチレン、140℃粘度=180mPa・s、DSC融点=101℃、SP値=8.5

(注2)：東レ(株)製東レPET(凍結粉碎にて6μにしたものを使用)

組成=ポリエチレンテレフタレート、140℃粘度=測定不能、DSC融点=265℃、SP値=12.4

【0052】上記各実施例の性能評価結果を表2に示す。評価方法は以下のとおりである。

離型性：市販の熱定着式のレーザープリンターを用い、ホットオフセットが発生するヒートローラーの温度で評価した。

◎=220℃以上、○=200℃以上～220℃未満、
×=200℃未満

×=200℃未満

定着性：画像濃度1.2の黒ベタ部を学振式堅牢度試験機(摩擦部=紙)により5回の往復回数で摩擦し、摩擦後のベタ部の画像濃度が70%以上残存していた画像を得たときのヒートロール温度。

◎=130℃未満、○=130℃以上～140℃未満、
×=140℃以上

×=140℃以上

画像性：◎=画像濃度(I.D.)1.3以上

○=(I.D.)1.0以上～1.3未満

×=(I.D.)1.0未満

流動性：パウダータスターを用いて流動性指数を測定し

評価した。

E 流動性指数80以上

G 流動性指数70以上～80未満

P 流動性指数70未満

【0053】

【表2】

		離型性	定着性	画像性	流動性
実 施 例	1	◎	◎	◎	E
	2	◎	◎	◎	E
	3	◎	◎	◎	E
	4	◎	◎	◎	E
	5	◎	◎	◎	E
	6	◎	◎	◎	E
	7	◎	◎	◎	E
	8	◎	◎	◎	E
	9	◎	◎	◎	E
	0	◎	◎	◎	E
比 較 例	1	◎	×	×	E
	2	○	×	×	P
	3	○	×	○	G

【0054】実施例11

本発明の各電子写真トナー用樹脂添加剤(A2)、電子写真トナー用離型剤(R1)および電子写真トナー用結

<トナー作製法>

電子写真トナー用結着樹脂(B1)	100部
電子写真トナー用樹脂添加剤(A2)	2部
電子写真トナー用離型剤(R1)	2部
磁性粉(戸田工業社製 EPT-1000)	100部
荷電制御剤(保土谷化学工業社製 T-77)	0.8部

上記配合物を粉体ブレンドした後、ラボプラストミルで140℃×30rpmで10分間混練し、得られた混練物をジェットミルPJM100(日本ニューマチック社製)で微粉碎した。気流分級機MDS(日本ニューマチック社製)を用い微粉碎物を分級し、粒径d50が6~9μmのトナー粒子を得た。次いで得られたトナー粒子100部にアエロジルR972(日本アエロジル社製)

着樹脂(B1)などを用いて、以下の方法により電子写真トナーを作製した。

1部を均一混合して1成分系電子写真トナー(X11)を得た。

【0055】実施例12~15、比較例4~6

実施例11と同様の手法で、表3の組み合わせから1成分系電子写真トナー(XまたはY)を作製した。

【0056】

【表3】

		1成分系電子写真トナー X, Y	樹脂添加剤 (A) または (C)	離型剤 (R)	結着樹脂 (B)	磁性粉 EPT-1000 (配合量) 100部	荷電制御剤 T-77 (配合量) 0.8部
実施例	12	X12	A3 2部	R2 2部	B1	実施例	実施例
	13	X13	C1 9部	—	B1	11に	11に
	14	X14	A2 2部	R1 2部	B2	同じ	同じ
	15	X15	A1 2部	R1 4部	B1		
比較例	4	Y4	—	R1 4部	B1	実施例	実施例
	5	Y5	(注1) 2部	R1 2部	B1	11に	11に
	6	Y6	(注2) 2部	R1 2部	B1	同じ	同じ

【0057】(注1):三洋化成工業(株)製サンワックス171-P

組成=低分子量ポリエチレン、140℃粘度=180mPa・s、DSC融点=101℃、SP値=8.5

(注2):東レ(株)製東レPET(凍結粉碎にて6μにしたものを使用)

組成=ポリエチレンテレフタレート、140℃粘度=測定不能、DSC融点=265℃、SP値=12.4

【0058】上記実施例11~15および比較例4~6の性能評価結果を表4に示す。評価方法は以下のとおりである。

離型性:市販の熱定着式のレーザープリンターを用い、ホットオフセットが発生するヒートローラーの温度で評価した。

◎=220℃以上、○=200℃以上~220℃未満、

×=200℃未満

定着性:画像濃度1.2の黒ベタ部を学振式堅牢度試験機(摩擦部=紙)により5回の往復回数で摩擦し、摩擦後のベタ部の画像濃度が70%以上残存していた画像を得たときのヒートロール温度。

◎=130℃未満、○=130℃以上~140℃未満、

×=140℃以上

画像性:◎=画像濃度(I.D.)1.3以上

○=(I.D.)1.0以上~1.3未満

×=(I.D.)1.0未満

流動性:パウダーテスターを用いて流動性指数を測定し評価した。

E 流動性指数80以上

G 流動性指数70以上~80未満

P 流動性指数70未満

【 0059】

【表4】

		離型性	定着性	画像性	流動性
実 施 例	11	◎	◎	◎	E
	12	◎	◎	◎	E
	13	◎	◎	◎	E
	14	◎	◎	◎	E
	15	◎	◎	◎	E
比 較 例	4	◎	×	○	E
	5	○	×	×	P
	6	○	×	×	G

【 0060】

【発明の効果】本発明の電子写真トナー用樹脂添加剤を含有する電子写真用トナー組成物は、画像性を損なうことなく耐ホットオフセット性と低温定着性のバランスが優れているためその有用性は極めて高い。

